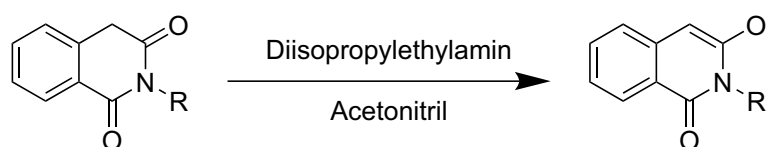


Kurzzusammenfassung

Im Laufe der letzten Jahre ist die Photoredoxkatalyse, durch die Aktivierung kleiner Moleküle unter milden Reaktionsbedingungen und die Eröffnung neuer Substrate, ein immer wichtigeres Werkzeug der organischen Synthese geworden.^[1] Dabei basiert die Mehrheit der Photoredoxkatalysatoren auf Metallkomplexen oder organischen Farbstoffen.^[2]

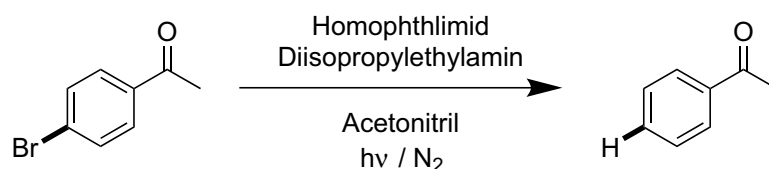
In der vorliegenden Arbeit werden einige der wenigen anionischen organischen Katalysatoren gezeigt, welche in der Photoredoxkatalyse verwendet werden können.

Homophthalimide können unter basischen Bedingungen leicht deprotoniert ($pK_s \sim 8.3$ ^[3]) werden, wobei das entsprechende Homophthalimid-Anion gebildet wird. Dabei zeigte die Absorption, im Vergleich zu dem neutralen Molekül (280 nm), eine starke bathochrome Verschiebung mit zwei neuen Banden bei 305 nm und 390 nm sowie eine neu auftretende Fluoreszenz bei 500 nm .



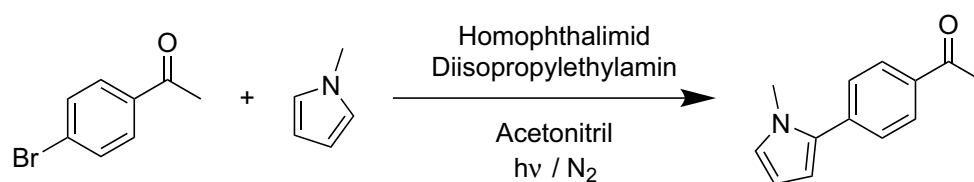
Zu Beginn wurden die photochemischen Eigenschaften (Absorption, Fluoreszenz und Fluoreszenzlebensdauer) des Homophthalimid-Anions bestimmt und durch Fluoreszenzlöschung der photoinduzierte Elektronentransfer auf potentielle Zielmoleküle untersucht. Dabei wurde die entsprechende Stern-Vollmer- und die bimolekulare Löschkonstante bestimmt. Zur theoretischen Bestimmung, ob eine Reduktion des Zielmoleküls möglich ist, wurde die jeweilige Gibbs-Energie berechnet.

Der Fokus dieser Arbeit lag dabei auf der reduktiven Dehalogenierung von Arylhalogeniden. Besonders die 4'-Bromacetophenon-Derivate zeigten dabei gute bis sehr gute Ergebnisse. Bei der Dehalogenierung diente das Diisopropylethylamin sowohl als Opferdonor als auch als Base.



Nachfolgend wurden die Reaktionsbedingungen evaluiert. Dafür wurde der Einfluss des Lösungsmittels, der Katalysatorkonzentration, der Opferdonorkonzentration und die Variation des Katalysators untersucht. Dafür wurde die reduktive Dehalogenierung von 4'-Bromacetophenon als Testreaktion gewählt.

In einem weiteren Schritt wurde die photoinduzierte aromatische Substitution von *N*-Methylpyrrol mit 4'-Bromacetophenon realisiert.

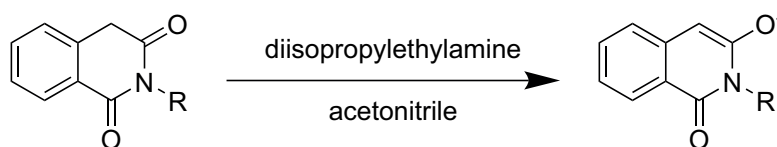


Abstract

Over the last few years, photoredox catalysis has become an increasingly important tool for organic synthesis through the activation of small molecules under mild reaction conditions and the opening of new substrates.^[1] Yet the majority of photoredox catalysts are based on metal complexes or organic dyes.^[2]

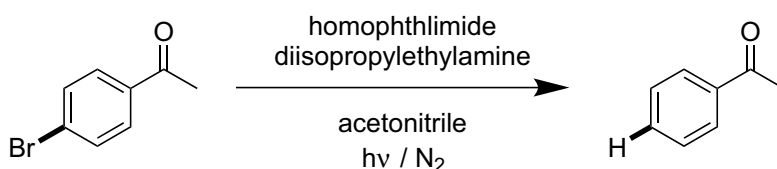
This thesis shows some of the few anionic organic catalysts that can be used in photoredox catalysis.

Homophthalimides can easily be deprotonated under basic conditions ($\text{pKs} \sim 8.3^{[3]}$) to form the corresponding homophthalimide anion. Compared to the neutral molecule 280 nm , the absorption showed a strong bathochrome shift with two new bands at 305 nm and 390 nm as well as a newly occurring fluorescence at 500 nm .



Initially, the photochemical properties (absorption, fluorescence and fluorescence lifetime) of the homophthalimide anion were determined and the photoinduced electron transfer was investigated for potential target molecules by fluorescence quenching. The corresponding Stern-Volmer- and bimolecular quenching constants were determined. The Gibbs energy was calculated to theoretically determine whether a reduction of the target molecule is possible.

The focus of this thesis was on the reductive dehalogenation of aryl halides. Especially the 4'-bromacetophenone derivatives showed good to very good results. In dehalogenation, diisopropylethylamine served as both sacrificial donor and base.



Subsequently, the reaction conditions were evaluated. The influence of the solvent, the catalyst concentration, the sacrificial donor concentration and the variation of the catalyst were investigated. The reductive dehalogenation of 4'-bromocetophenone was chosen as the test reaction.

In a further step the photoinduced aromatic substitution of *N*-methylpyrrole with 4'-bromoacetophenone was realized.

